

## 学位論文題名

W - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ti - Cu 多層膜界面微細組織の  
電子線照射下におけるその場観察

## 学位論文内容の要旨

核融合炉は将来のエネルギー供給源として期待されており、その開発を目指して世界各国の協力のもとに研究されている。この核融合炉実現には、高温で且つ高エネルギー中性子負荷に耐え得るプラズマ対向材料が必要である。特に、設計上プラズマに近い第1壁、及びダイア材料開発は、キーテクノロジーとなっている。中でも、ダイア材料に関する材料開発は今後の研究に負うところが多い。ダイア材料及びヒートシーク材料として、耐熱性、及び耐照射性材料と熱伝導性に優れた材料を組み合わせた複合材料の使用が検討されている。基本的には耐照射性に優れ、同時に耐熱性にも優れた高融点金属やセラミックスを基とした接合材料が期待されている。この場合、冷却と高熱負荷を同時に受けることから、冷却側材料として熱伝導特性に優れた材料、また、プラズマ側では耐熱性材料の適用が適当と考えられている。最も期待されている複合材料としては、冷却側には銅(Cu)を用い、これに耐熱金属・合金を接合した材料が注目されているが、高速中性子照射環境下での損傷挙動に関する研究は殆ど行われていないのが現状である。特に、接合材料における異種材料間の挙動は通常の熱処理条件下での挙動と大きく異なることが予想されている。従って、複合材料の界面の照射下での組成変動、構造変化などの組織安定性に関わる評価・解析に関する基礎研究が重要な課題となっている。

以上の背景から、本研究では、核融合炉構造材料として開発が望まれている、ヒートシーク材料開発の基礎研究として、熱膨張係数を考慮し異種金属・セラミックス等から成る多層膜からなる複合材料を作製し、この多層膜界面の微細構造に及ぼす照射効果について研究し、界面における濃度変化、及び構造変化をその場観察し、界面挙動から多層膜界面の照射下挙動を明らかとすることを目的とした。

本論文は第1章から第6章で構成されている。

第1章では、核融合炉材料開発に関する研究現状と研究課題、並びに本研究の目的と本論文の構成について記述した。

第2章では、本研究で用いた材料の選択の根拠を述べ、Cu/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Wの多層膜の作製に用いたスパッタリング法の原理を説明し、更に、その他の薄膜作製法との比較から、本方法の利点を述べた。また、実験方法として、超高压電子顕微鏡による照射実験の特徴、実験条件、並びに界面構造観察・解析に用いた高分解能電子顕微鏡法、極微小領域分析法、及びその関連技術について検討した。さらに、従来までの各種材料の照射効果について、その概略を整理し、特に、電子線照射により生成される過剰点欠陥による照射促進拡散現象と界面組織に及ぼす効果について、その構造変化に及ぼす照射効果を速度論的に概説した。

第3章では、実験に用いた材料に関して、その異相界面の組織変化について、照射条件下での結果との比較のため多層膜界面微細組織に及ぼす熱処理温度の影響を検討した。従来までの研究において、Cu/Ti接合合金を873K以上の温度域で熱処理した時の界面での拡散に伴う濃

度分布に関する研究はなされているが、それ以下の温度での実験はなされていない。本実験に用いた多層膜材料を低温領域(473~823K)で熱処理を種々の時間で行い、界面の微細組織変化を高分解能電子顕微鏡、及びエネルギー分散型X線分析装置により組成分析し組織学的に検討した。その結果、この温度範囲では、W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面では全く拡散による組織変化は観察されなかった。しかし、Ti/Cu界面においては、623Kの温度以下で反応生成相は形成されなかったが、Ti結晶側でCu原子の拡散によるCu濃度の変化が認められた。種々の温度におけるCuの拡散濃度変化から、拡散の活性化エネルギーを求めた。その結果、焼鈍で得られている体拡散の活性化エネルギーよりも低い値であることが判明し、Ti蒸着膜が微細粒であったことから、粒界拡散が律速であることを示した。同様に電子線照射を673K以上の高温で行った場合には、界面近傍には種々の反応相が同定された。各反応相は熱処理時間の平方根に比例して成長し、その活性化エネルギーから相の成長は体拡散によるよることが推定された。

以上、本章では低温領域における界面近傍を組織観察・組成分析し、界面の組織変化をナノメータで明らかにした。

第4章では、多層膜界面微細組織に及ぼす電子線照射効果について検討した。蒸着で生成した直後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組織はアモルファスであった。この相を照射すると次第に、結晶化することが観察され、電子線回折から $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に結晶化することが明らかにされた。また、結晶化の進行に伴いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒内に双晶が観察された。これは結晶化で成長する過程で周囲の別の結晶と接触することにより発生した応力を緩和するために形成されたと考えられる。一方、W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面では、電子線照射による拡散現象は確認されなかった。これは、Wの照射のしきい値が高いため照射損傷が少ないこと、及びW結晶中の拡散がこの温度では起こりにくい事による。

一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti界面では、照射により拡散現象が確認された。即ち、照射によりアモルファスAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はTi結晶粒子の結晶を基として、エピタキシャルな関係で結晶化することが示された。更に、Ti/Cu界面においては、623K以下の温度で反応相が形成されない温度域における、Ti結晶側へのCu原子の拡散濃度分布を測定した結果、照射無しの熱処理のみによる濃度変化と比較し、照射によりCuの拡散が顕著に促進されていることが明らかになった。その照射下での拡散活性化エネルギーを検討した結果、拡散が照射により促進され、照射により導入された過剰の空孔に起因していることが明らかとなった。673K以上の温度では反応相は形成されたが、促進拡散現象は認められなかったが、高温度になるに伴い照射導入欠陥濃度は熱平衡濃度に近づき、その結果、熱平衡濃度の空孔拡散が支配的となったためと解釈された。

第5章では、高分解能超高压電子顕微鏡に付設されているビデオ記録観察装置を用い、照射下でのTi/Cu界面の拡散に伴う界面拡散現象を動的に観察し、拡散現象とそれに伴う構造変化を検討した。その結果、照射量の増加に伴い、稠密六方晶結晶であるTi金属の基底面(001)に平行に成るようにCuの結晶の(002)面が成長していることを明らかにした。この拡散界面領域を組成分析した結果、面心結晶構造のTi結晶側での形成はTi結晶中へのCu原子の優先的な拡散にともなう構造変化であることを明らかにした。これは界面の極近傍でTi結晶へのCu原子が優先的に拡散し、局所的にCu原子濃度が高くなり、結果的に面心立方晶であるCu結晶と同じ面心立方構造に変化したことによることを明らかにした。さらに、動的その場観察により、Ti結晶方向に成長する界面はCu結晶からのCu原子の拡散に伴って移動成長する過程であることを直接観察した。即ち、拡散に伴い界面では照射領域全体が一様の濃度で新たな界面を形成するのではなく、1-2原子層オーダーでTi/Cu界面で拡散Cu原子がTi結晶中で再配列の進行によって新たな界面が形成されることを実証した。

以上、本論文は照射下でのCu/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/W多層膜界面の拡散挙動と界面の微細構造変化をその場観察的にはじめて明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 平七郎  
副 査 教 授 石 井 邦 宜  
副 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 大 貫 惣 明

学 位 論 文 題 名

## W - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Ti - Cu 多層膜界面微細組織の 電子線照射下におけるその場観察

将来のエネルギー供給源として期待されている核融合炉の実現には、高温で且つ高エネルギー中性子負荷に耐え得る耐照射材料の開発が不可欠である。特に、プラズマに対向するダイアグナスタ材料及びヒートシーク材料として、耐熱性、Ti 結晶方向に移動する界面はCu原子の拡散とその原子再配列による新たな結晶界面の形成で耐照射特性、及び熱伝導性に優れた高融点金属やセラミックスを基とした複合材料が期待されている。最も期待されている複合材料として、冷却側には銅 (Cu) を用い、これに耐熱金属・合金を接合した材料が注目されている。これら材料は高速中性子照射環境に曝されるため異種材料からなる複合材料の界面での挙動は通常の熱処理条件下と大きく異なるため、こうした複合材料の界面の照射によるミクロ構造変化や組織安定性に関する挙動の解明が重要である。

本論文では、核融合炉構造材料であるヒートシーク材料開発の基礎研究として、熱膨張係数及び熱伝導特性を考慮した金属・セラミックス等から成る多層の複合材料を作製し、この多層膜界面の微細構造に及ぼす照射効果に関して、界面における濃度変化、及びミクロ構造変化のその場観察により明らかにした。

先ず、実験に用いた多層膜材料の界面での組織変化について、低温度域 (473~823K) で種々の時間加熱処理後に界面の微細組織を高分解能電子顕微鏡で観察、更にエネルギー分散型 X 線分析装置により極微小域の組成分析から、W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各界面で拡散による組織変化は起こらないが、Ti/Cu界面の場合は623Kの温度以下の加熱でTiへのCuの優先拡散が生じ、この拡散の活性化エネルギーの評価から微細結晶粒からなるTi膜では粒界拡散が支配的であることを明らかにした。更に673K以上の温度では、Ti/Cu界面に平衡相が形成されることを確認した。

次に、多層膜界面での微細組織に及ぼす電子線照射効果を検討した。アモルファスAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は照射に伴い、次第にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に結晶化することを観察し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti界面の結晶化過程はTiの結晶を基盤として結晶成長することをその場実験から明らかにした。一方、Ti/Cu界面では、623K以下の比較的低い

温でも照射によってTi中へのCu拡散が促進され、活性化エネルギーの考察から、照射により導入された過剰点欠陥による照射促進拡散が律速していることを明らかにした。

最後に、高分解能超高压電子顕微鏡により照射下におけるTi結晶方向に移動する界面はCu原子の拡散とその原子再配列による新たな結晶界面の形成でCu界面での拡散現象とミクロ構造変化の解析とTi中へのCu原子の拡散を動的にその場観察した。その結果、照射量と共にTi中のCu濃度は増加しそれに伴い界面はTi方向に移動すること、また、Ti結晶に拡散したCu原子が界面で面心立方構造に再配列することを始めて原子レベルでの直接観察から明らかにした。更に、界面近傍の濃度分析と拡散領域の結晶面間隔変化から、一定組成の非平衡相が照射下で形成することを示唆した。

これを要するに、著者は、材料工学に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。